

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-073799  
(43)Date of publication of application : 12.03.2003

---

(51)Int.CI. C23C 8/28

---

(21)Application number : 2001-265462 (71)Applicant : FUJI OOZK INC  
(22)Date of filing : 03.09.2001 (72)Inventor : HIROSE MASAHIKO  
ASANUMA HIROAKI

---

## (54) SURFACE TREATMENT METHOD FOR TITANIUM-BASED MATERIAL

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To form a diffusion layer of oxygen and carbon on the surface of a titanium-based material without forming a layer of titanium oxide, by a single operation, without using a plasma vacuum furnace.

**SOLUTION:** This surface treatment method includes accommodating the titanium-based material in a heating furnace, and heating it at 600-900° C in a carbon dioxide atmosphere.

---

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-73799

(P2003-73799A)

(43)公開日 平成15年3月12日 (2003.3.12)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テマコード(参考)

C 23 C 8/28

C 23 C 8/28

審査請求 未請求 請求項の数4 O.L (全7頁)

(21)出願番号 特願2001-265462(P2001-265462)

(71)出願人 000237123

フジオーゼックス株式会社

神奈川県藤沢市円行一丁目22番地の1

(22)出願日 平成13年9月3日(2001.9.3)

(72)発明者 廣瀬 正仁

神奈川県藤沢市円行一丁目22番地の1 フ

ジオーゼックス株式会社内

(72)発明者 浅沼 宏昭

神奈川県藤沢市円行一丁目22番地の1 フ

ジオーゼックス株式会社内

(74)代理人 100060759

弁理士 竹沢 庄一 (外2名)

(54)【発明の名称】チタン系材料の表面処理方法

(57)【要約】

【課題】プラズマ真空炉を使用することなく、单一の操作により、チタン系材料の表面に、チタン酸化物の層を形成することなく、酸素及び炭素の拡散層を形成する。

【解決手段】チタン系材料を、加熱炉に収容して、二酸化炭素雰囲気中、600~900°Cで加熱処理する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】チタン系材料の表面に酸素及び炭素の拡散層を形成して、該表面に耐摩耗性を付与するチタン系材料の表面処理方法において、前記チタン系材料を、加熱炉に収容して、二酸化炭素ガス雰囲気中、600～900°Cで加熱処理することを特徴とする、チタン系材料の表面処理方法。

【請求項2】加熱処理を、処理時間0.5～50時間で行う、請求項1記載のチタン系材料の表面処理方法。

【請求項3】加熱処理を、二酸化炭素を加熱炉に供給しながら行う、請求項1又は2記載のチタン系材料の表面処理方法。

【請求項4】加熱処理を、処理温度800～850°C、処理時間1～3時間で行う、請求項1～3のいずれかに記載のチタン系材料の表面処理方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、チタン合金に代表されるチタン系材料の表面に硬化層を形成する方法に係り、詳しくは、チタン系材料の表面に、酸素及び炭素の拡散層を形成して、該表面に耐摩耗性を付与するチタン系材料の表面処理方法に関する。特に、本発明は、チタン合金よりなるエンジンバルブに適用した際に、高い耐摩耗性や耐焼付き性が得られるようとする表面処理方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】チタン系材料を利用する分野、特に自動車の分野では、例えば、チタン合金が有する高い比強度と低比重に着目して、チタン合金等を、エンジンバルブや他の動弁部品の素材として使用することが試みられ、一部実用化されている。

【0003】エンジンバルブは、その機能から、他の動弁部品と接触する部分に耐摩耗性や耐焼付き性を有するように大きい硬さを有することが要求される。このように、チタン系材料の表面に硬化層を形成して耐摩耗性や耐焼付き性を付与するために、従来から各種の方法が開発されてきた。

【0004】例えば、特開昭62-256956号公報には、チタン系材料の表面に酸化物の膜を形成する方法が開示されている。また、特開昭61-81505号公報には、表面に窒化物の層を形成する窒化法が開示されており、さらに、特許第2909361号によれば、チタン系材料の表面に炭素原子の拡散層を形成する浸炭処理法が開示されている。

【0005】これらの従来の表面処理方法によれば、チタン系材料の表面の耐摩耗性や耐焼付き性は改善されるものの、表面が硬質となり過ぎるため、接触する相手側部品に対する攻撃性も大きくなるなどの欠点があった。

【0006】本願出願人は、先に出願した特願2001-25415号において、チタン合金よりなるバルブ本

体の表面に、Ti-O、Ti-C固溶体よりなる酸素及び炭素の拡散層を形成したことを特徴とするチタン合金製エンジンバルブを提供するとともに、チタン合金よりなるバルブ本体を、チタン酸化物を形成する化学量論的量より少ない酸素と、浸炭ガスとを含むプラズマ真空炉内において、チタン合金のβ変態点よりも低い温度で所定時間加熱保持することにより、バルブ本体の表面より酸素原子と炭素原子とを浸透させて、Ti-O、Ti-C固溶体よりなる酸素及び炭素の拡散層を形成し、バルブ本体の表面を強化することを特徴とする前記チタン合金製エンジンバルブの製造方法を提供した。

【0007】この発明によれば、酸素及び炭素の拡散層の形成は、プラズマ真空炉を使用して、初めに、炉内において、チタン酸化物が形成される化学量論的量より少ない量の酸素の存在下で、例えば、800°Cにおいて加熱処理し、つづいて、浸炭ガスの存在下でグロー放電させて、イオン浸炭処理するか、又は、チタン酸化物が形成される化学量論的量より少ない量の酸素を供給しながらプラズマ浸炭を行うことによって達成される。

【0008】この発明によってチタン系材料の表面に形成された酸素及び炭素の拡散層は、耐摩耗性や耐焼付き性を改善するだけではなく、相手攻撃性をも緩和できるという有用な特性を有している。

## 【0009】

【発明が解決しようとする課題】しかし、このような方法は、上述のごとく、プラズマ真空炉において、酸素存在下で加熱処理を行うとともに、グロー放電によるイオン浸炭処理を行うものであるため、操作が煩雑である。

【0010】また、酸素及び炭素の拡散を行うには、酸素及び浸炭ガスの2系統のガスを量的制御することが必要であり、制御が煩雑になる。

【0011】さらに、プラズマ真空炉での操作のため、真空排気装置、プラズマ電源等の使用が避けられない。このため、装置に多大の費用がかかり、コストの上昇を来している。

【0012】本発明は、上述の各種の問題点に鑑み、プラズマ真空炉等の高価な装置を使用することなく、簡単な操作により、チタン系材料の表面に、チタン酸化物の層を形成せずに、酸素及び炭素の拡散層を形成しうるチタン系材料の表面処理方法を提供することを目的としている。

## 【0013】

【課題を解決するための手段】本発明によると、上記課題は、次のようにして解決される。

【0014】(1)チタン系材料の表面に酸素及び炭素の拡散層を形成して、該表面に耐摩耗性を付与するチタン系材料の表面処理方法において、前記チタン系材料を、加熱炉に収容して、二酸化炭素ガス雰囲気中、600～900°Cで加熱処理する。

【0015】(2)上記(1)項において、加熱処理

を、処理時間0.5~50時間で行う。

【0016】(3) 上記(1)又は(2)項において、加熱処理を、二酸化炭素を加熱炉に供給しながら行う。

【0017】(4) 上記(1)~(3)項のいずれかにおいて、加熱処理を、処理温度800~850°C、処理時間1~3時間で行う。

【0018】

【発明の実施の形態】次に、本発明による表面処理方法について説明する。

【0019】本発明の表面処理方法において処理されうるチタン系材料としては、チタン合金があり、これら以外にも、チタンアルミニウム金属間化合物も処理可能である。チタン合金としては、例えば、 $\alpha$ 相よりなるTi-5Al-2.5Sn系合金、Ti-6Al-6V-2Sn系合金、Ti-6Al-2Sn-4Zr-6Mo系合金；少量(10%以下)の $\beta$ 相を含有する $\alpha+\beta$ 相(Near $\alpha$ )よりなるTi-6Al-2Sn-4Zr-2Mo系合金(以下、「Ti 6242」と表示する)、Ti-8Al-Mo-V系合金； $\alpha+\beta$ 相よりなるTi-6Al-4V系合金；及び $\beta$ 相よりなるTi-13V-11Cr-3Al系合金、Ti-15Mo-5Zr-3Al系合金が挙げられる。好ましくは、「Ti 6242」が使用される。

【0020】本発明の方法は、真空又は減圧条件下で行う必要がないため、従来の加熱炉、例えば、マッフル炉を使用して実施される。

【0021】加熱処理に当たっては、チタン材料を加熱炉に収容し、二酸化炭素によって加熱炉内の空気をバージし、二酸化炭素雰囲気中において、600~900°C、好ましくは、800~850°Cで加熱することによって行われる。

【0022】加熱処理を行う際、600°C以下の温度では、炭素の拡散速度が緩やかで処理時間がかかり過ぎるため、コスト的に満足できる結果が得られない。一方、900°C以上の温度で加熱処理を行う場合には、酸化物の層が形成され、また、チタンの変態点を超えるため、合金組織が変化し、又は、粗大化して、望ましくない。

【0023】加熱処理中は、酸素及び炭素のチタン系材料表面への浸透によって消費された二酸化炭素を補充するとともに、加熱炉内を二酸化炭素雰囲気に維持するため、加熱炉に二酸化炭素を常時供給することが好ましい。供給量は、消費分の補充及び二酸化炭素雰囲気の維持の目的を達成できればいかなるものであってもよいが、一般に、0.5~3.0リットル/分であり、好ましくは、1.0~2.5リットル/分の範囲とするのがよい。

【0024】二酸化炭素雰囲気中で行われる加熱処理の時間は、チタン系材料に要求される耐摩耗性(耐摩耗性は表面硬さに相関する)及び処理温度と相関するものであり、一般に、0.5~50時間、好ましくは、1~3時間の範囲がよい。

【0025】上記の条件下で加熱処理することにより、チタン系材料には、表面から25~50μmの厚さの酸素及び炭素の拡散層が形成され、表面硬さは、ピッカース硬度で550~1000HVとなる。

【0026】チタン系材料が自動車のエンジンバルブ用のものである場合、最適なピッカース硬度は700~850HVである。この場合、本発明の方法によって表面処理したチタン系材料は、エンジンバルブについて要求される耐摩耗性や耐焼付き性を有するだけでなく、相手攻撃性も改善される。

【0027】

【実施例1】容積24リットルのマッフル炉に、チタン合金「Ti 6242」により作製したエンジンバルブサンプルを収容し、充分な量の二酸化炭素を炉に導入して、炉内の空気をバージし、二酸化炭素で置き換えた。

【0028】ついで、二酸化炭素を流量1リットル/分で炉に供給しながら、800°Cまで加熱し、この温度に2時間維持した。その後、サンプルが大気に触れないようにして室温まで冷却させた。

【0029】冷却後、炉から取り出したサンプルについて、各種のテストを行った。

【0030】図1の写真は、上記サンプルの断面を示す顕微鏡写真である。

【0031】この写真から明らかなように、本発明の方法に従って処理した場合には、表面に、比較的厚めの酸素及び炭素の拡散層が形成されるのが分かる。

【0032】図2は、電界放射型オージェ電子分光装置により、この拡散層の各深さにおいて測定した酸素及び炭素の濃度の平均値を示すグラフである。グラフにおいて、横軸は、サンプルの表面からの深さ(μm)を、縦軸は、酸素及び炭素の濃度(原子%)を示している。濃度の単位「原子%」とは、「分析された全原子の数に対する酸素原子又は炭素原子の割合」を意味する。

【0033】このグラフから、このサンプルの表面に形成されている拡散層には、酸素及び炭素が原子として存在していることが理解される。

【0034】また、微小部X線回折装置でのX線回折によれば、炭化チタンの存在は確認されるものの、酸化チタンの存在は認められない。

【0035】これらの結果から、酸素原子はチタンと化合しておらず、原子のままで存在し、また、炭素原子も一部はチタンと化合して炭化チタンを形成するが、残部は炭素原子のままで拡散しているものと認められる。

【0036】さらに、マイクロピッカース硬度計(島津製作所社製)を使用して、得られたサンプルの断面硬度分布を測定した。得られた結果を図3のグラフに示す。グラフにおいて、横軸は、表面からの深さ(μm)を、縦軸は、硬さHV(100gf)を示す。

【0037】このグラフから、本発明の表面処理によって、深さ50μm程度まで硬さが改善されていることが

理解される。

【0038】図2の酸素及び炭素の濃度分布のグラフと、図3の断面硬度分布のグラフとの対比から、酸素及び炭素の拡散層の存在が、チタン系材料の表面硬さの改善に寄与することが理解される。

【0039】

【実施例2～9及び比較例1～3】次に、上記と同様にして、ただし、加熱温度及び処理時間を変化させて、チタン合金「Ti6242」の表面処理を行った。その結果を表1に要約する。

【0040】

【表1】

	温度(℃)	時間(h)	表面硬度(HV)	酸化物層
実施例2	750	3	570	無
実施例3	800	0.5	630	無
実施例4	710	50	680	無
実施例5	800	1	710	無
実施例6	800	1.5	790	無
実施例1	800	2	830	無
実施例7	800	3	870	無
実施例8	850	1	930	無
実施例9	850	2	960	無
比較例1	850	55	1030	有
比較例2	900	1	980	有
比較例3	1000	0.5	1030	有

【0041】チタン合金「Ti6242」について、本発明の方法に従い、二酸化炭素の存在下、約700～850℃において加熱処理を行う場合、実施例2～9から明らかなように、チタンの酸化物の層を形成することなく、酸素及び炭素の拡散層を形成できる。図4は、実施例3により処理したエンジンバルブサンプルの表層の顕微鏡写真を示すもので、サンプルの表面に厚さの薄い酸素及び炭素の拡散層が形成されていることが分かる。

【0042】実施例2～9の場合、得られる処理表面の硬さは570～960HVであるが、エンジンバルブとしての用途を考慮すると、エンジンバルブは、一般に、最適硬さ700～850HVを有することが望まれるため、実施例1及び実施例5～9から理解されるように、加熱処理を、温度800～850℃において、処理時間1～3時間で行うことが好適である。

【0043】しかし、過酷な使用環境のエンジンバルブとは異なり、単に耐摩耗性のみが要求される他の物品を構成するチタン系材料に適用する場合には、実施例2～4の処理条件でも十分である。

【0044】また、比較例1から明らかなように、処理温度は実施例8及び9と同じ850℃であるが、処理時間を55時間とする場合には、表面硬さは1030HVと極めて高いものとなるが、処理時間が長すぎるため、サンプル表面に酸化物層が形成され、かつ変形量も大きく不適である。

【0045】さらに、比較例2及び3から明らかなように、処理温度が900℃以上では、高い表面硬さが得られるものの、温度が高すぎるため、厚い酸化物層が生成され、かつサンプルの変形量も大きく、実用に適さないものである。

【0046】図5は、比較例2におけるエンジンバルブサンプルの表層の顕微鏡写真を示すもので、酸素及び炭素の拡散層の上に酸化物層が形成されていることが分かる。

【0047】図6は、上記実施例1及び3、比較例2、未処理のチタン合金「Ti6242」、及びタフトライド処理を施した耐熱鋼により、それぞれ上記エンジンバルブの軸部に相当する軸状のテストピースを作製し、そ

これらの摩耗試験を行った結果を示す。

【0048】試験方法としては、図7に示すように、鉄系焼結材により形成されたバルブガイド(1)を相手材として、これにテストピース(2)の軸部を嵌合し、互いの接触面に潤滑油を供給するとともに、6kgfの垂直荷重(W)を与えるながら50時間往復摺動させた。

【0049】その結果、当然ながら、未処理のチタン合金「Ti6242」により作製したテストピースの摩耗量がもっとも大きく、ついで、実施例2、実施例1と耐熱鋼、比較例2の順に小さくなっている。実施例1は、通常のタフライド処理を施した耐熱鋼に匹敵する摩耗量であった。

【0050】実施例2が実施例1よりも摩耗量が大であるのは、表面硬さの差によるものと考えられる。

【0051】また、比較例2の摩耗量が最小となったのは、表面に形成された硬質の酸化物層によるものと考えられる。

【0052】なお、比較例2では、硬質になり過ぎたため、相手材であるバルブガイドの摩耗量が最大となっている。

#### 【0053】

【発明の効果】請求項1記載の発明によれば、多大な費用がかかりコストの上昇を来す真空排気装置、プラズマ電源等を使用することなく、一般的な加熱炉を使用し、チタン系材料の表面に、チタン酸化物の層を形成することなく、単一の操作により、酸素及び炭素の拡散層を形成できる。

【0054】請求項2記載の発明によれば、加熱処理時

間を適宜選択することにより、所望の表面硬さを得ることができる。

【0055】請求項3記載の発明によれば、チタン系材料の表面から、酸素及び炭素を安定して浸透させることができ、良好な酸素及び炭素の拡散層を形成できる。

【0056】請求項4記載の発明によれば、良好な耐摩耗性や耐焼付き性とともに、改善された相手攻撃性をもつチタンエンジンバルブが形成される。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】チタン合金「Ti6242」に、本発明に従って、表面処理を施した実施例の表層の顕微鏡写真である。

【図2】本発明の方法によって形成された酸素及び炭素の拡散層における酸素及び炭素の濃度分布を示すグラフである。

【図3】本発明の方法に従って酸素及び炭素の拡散処理を行った後の断面硬度分布を示すグラフである。

【図4】チタン合金「Ti6242」に本発明による表面処理を施した実施例の表層の顕微鏡写真である。

【図5】チタン合金「Ti6242」に表面処理を施した比較例の表層の顕微鏡写真である。

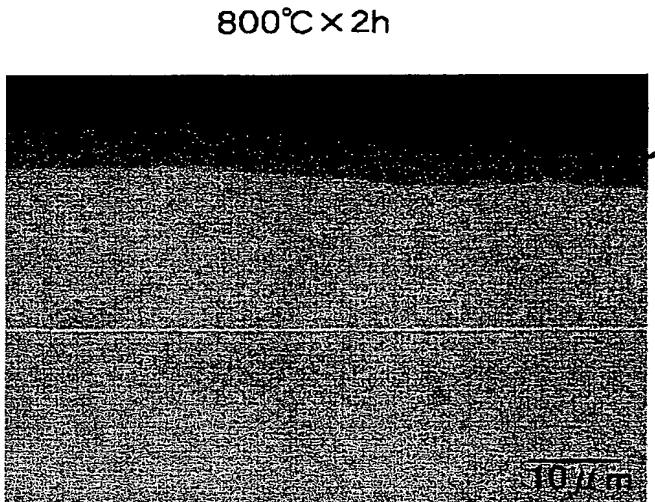
【図6】表面処理後のチタン合金「Ti6242」の摩耗試験の結果を、比較例とともに示すグラフである。

【図7】摩耗試験の要領を示す概略図である。

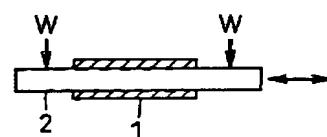
#### 【符号の説明】

- (1)バルブガイド
- (2)テストピース

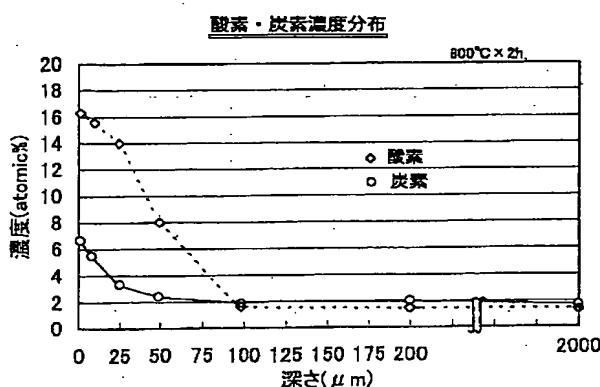
【図1】



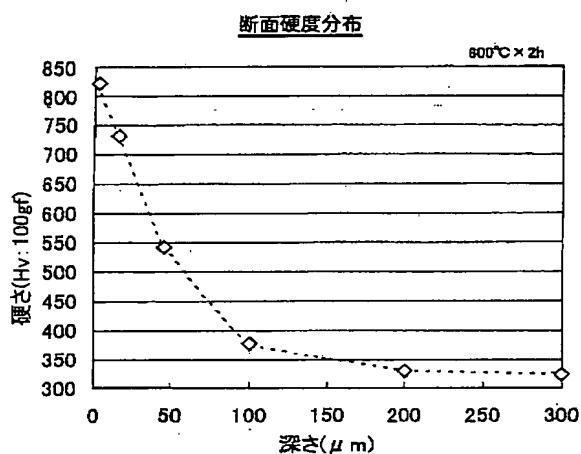
【図7】



【図2】



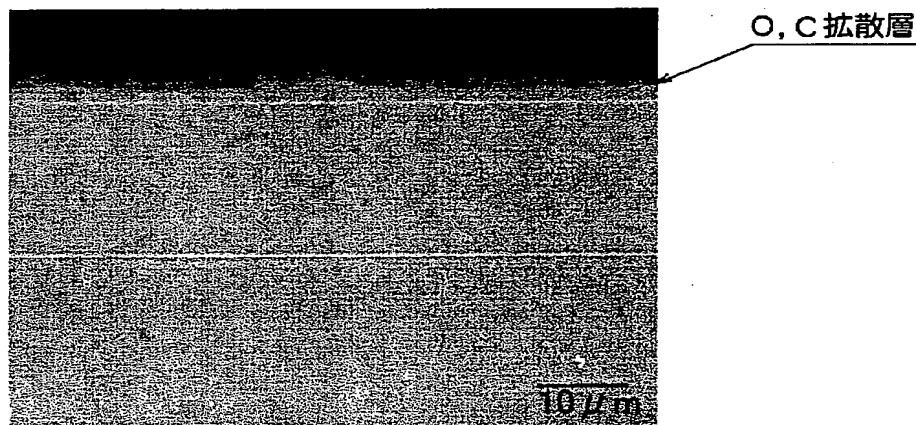
【図3】



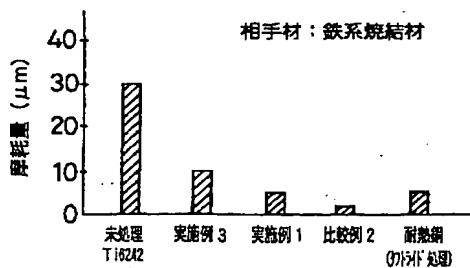
【図4】

BEST AVAILABLE COPIE

800°C × 0.5h



【図6】



BEST AVAILABLE COPY

【図5】

900°C × 1h

